

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012682871 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-488978/199941

XRAM Acc No: C99-143624

**Recording solution suitable for ink jet recording - containing aqueous medium, triazine-based dye and metal-containing azo dye**

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP (MITU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11209673	A	19990803	JP 9812439	A	19980126	199941 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9812439 A 19980126

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11209673	A	22	C09D-011/02	

Abstract (Basic): JP 11209673 A

A recording solution contains (A) an aqueous medium, (B) at least one kind of dye of formula (I) and (C) a metal-containing azo dye. R1, R2, R3 = 1-9C optionally substituted alkyl, 1-9C alkoxy, halogen, H, OH, optionally substituted carbamoyl, optionally substituted sulfamoyl, optionally substituted amino, nitro, sulfonate, 1-9C alkylsulfonyl, 6-15C arylsulphonyl, carboxyl or carboxylate; m = 0, 1 or 2; R4, R5, R6 = H or each optionally substituted 1-18C alkyl, 2-18C alkenyl, aryl, aralkyl, alicyclic or heterocyclic.

USE - The recording solution is suitable for ink jet recording or writing tools.

ADVANTAGE - The recording solution has good light resistance, water resistance and good stability over a long period and forms a recording image of high color tone, high sharpness and high density.

Dwg.0/0

Title Terms: RECORD; SOLUTION; SUIT; INK; JET; RECORD; CONTAIN; AQUEOUS; MEDIUM; TRIAZINE; BASED; DYE; METAL; CONTAIN; AZO; DYE

Derwent Class: E21; G02

International Patent Class (Main): C09D-011/02

International Patent Class (Additional): C09B-029/30

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E21-B; E21-B05; G02-A04A; G02-A04B; G05-F03

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* C316 F010 F012 F013 F014 F016 F019 F020 F021 F029 F431 F499 F580  
G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019 G020 G021 G022  
G023 G029 G030 G039 G040 G050 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563 H1  
H100 H101 H102 H103 H122 H141 H142 H143 H341 H342 H343 H4 H401 H402  
H403 H404 H405 H441 H442 H443 H444 H521 H541 H542 H543 H600 H601  
H608 H609 H641 H642 H643 H713 H716 H721 H722 H723 H8 J011 J012 J013  
J014 J131 J132 J133 J171 J172 J173 J331 J332 J521 K0 K353 K399 K4  
K431 K442 K499 K5 K534 L910 L941 L943 L999 M1 M121 M122 M123 M124  
M125 M126 M129 M141 M142 M143 M145 M149 M210 M211 M212 M213 M214  
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240  
M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316  
M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M349 M373 M381 M391  
M392 M393 M413 M510 M521 M522 M523 M532 M533 M540 M541 M542 M543  
M782 M903 M904 Q332 R023 W003 W032 W033 W034 W111 W123 W131 W336  
9941-MEW01-K 9941-MEW01-M 00212  
\*02\* F012 F014 F016 F580 G011 G019 G022 G023 G112 G221 H1 H102 H122 H4  
H401 H441 H8 J0 J012 J1 J132 J5 J521 K0 K4 K431 K499 K5 K534 L9 L910  
L999 M1 M122 M123 M125 M143 M145 M149 M280 M320 M413 M510 M521 M533  
M540 M782 M903 M904 Q332 R023 W003 W032 W033 W034 W111 W123 W131  
W336 9941-MEW02-K 9941-MEW02-M 00212

Ring Index Numbers: ; 00212; 00212

Generic Compound Numbers: 9941-MEW01-K; 9941-MEW01-M; 9941-MEW02-K;  
9941-MEW02-M

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209673

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

C 0 9 B 29/30

C 0 9 B 29/30

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平10-12439

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月26日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐野 秀雄

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 山田 昌宏

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

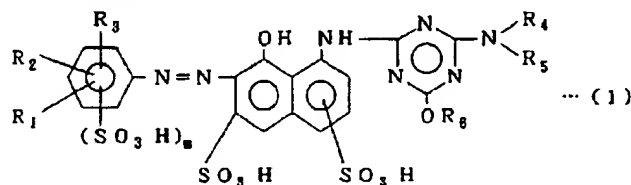
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 記録液

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 インクジェット記録用、筆記用具等に使用された場合、記録画像の色調が鮮明で、印字濃度、耐光性、耐水性が優れたマゼンタ色の記録液を提供する。

【解決手段】 水性媒体と遊離酸の型が式(1)で示される色素から選ばれる少なくとも1種の色素並びに金属アゾ色素を含有する記録液。



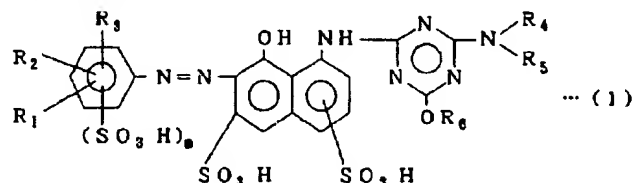
(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は、C<sub>1</sub>～<sub>9</sub> アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、C<sub>1</sub>～<sub>9</sub> アルキルスルホニル基、C<sub>6</sub>～<sub>15</sub> アリールスルホニル基、カルボキシ

ル基、カルボン酸エステルの基、mは0、1または2、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> は、水素原子、C<sub>1</sub>～<sub>8</sub> アルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基を表わす。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体と遊離酸の型が下記一般式

(1) で示される色素から選ばれる少なくとも1種の色



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ独立に、炭素数1～9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～15のアリールスルホニル基、カルボキシル基、または、カルボン酸エステルの基を表わす。 $m$ は0、1または2の数を表わす。 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アリサイクリック基、またはヘテロサイクリック基を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有していてもよい。)

【請求項2】 前記一般式(1)中、 $R_4$ 、 $R_5$  又は  $R_6$  の少なくとも1つが1～4個のカルボキシル基で置換されているアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基もしくはシクロヘキシル基で示される構造の色素から選ばれる少なくとも1種の色素を含有することを特徴とする請求項1記載の記録液。

【請求項3】 前記一般式(1)中、 $R_4$  又は  $R_5$  のいずれか一方が水素原子を表わし、他の一方が1～4個のカルボキシル基で置換されているアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基もしくはシクロヘキシル基で示される構造の色素から選ばれる少なくとも1種の色素を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の記録液。

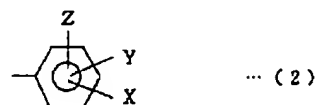
【請求項4】 前記一般式(1)中、 $m$ が0で、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  の少なくとも1つが水素原子であり、かつ  $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、スルホン酸の低級アルキルエステルの基、カルボキシル基又はカルボン酸低級アルキルエステルの基である構造の色素から選ばれる少なくとも1種の色素を含有することを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の記録液。

【請求項5】 前記一般式(1)中、 $R_4$  及び  $R_5$  が各々独立に水素原子又は下記一般式(2)で表される基で示される構造の色素から選ばれる少なくとも1種の色素を含有することを特徴とする請求項1記載の記録液。

素並びに含金属アゾ色素を含有することを特徴とする記録液。

【化1】

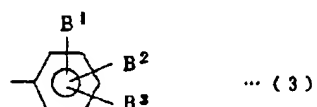
【化2】



(式中、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホン酸エステルの基、またはカルボン酸エステルの基を表す。)

【請求項6】 前記一般式(1)中、 $R_4$  又は  $R_5$  のいずれか一方が水素原子を表わし、残る一方が下記一般式(3)で表わされる基で示される構造の色素から選ばれる少なくとも1種の色素を含有することを特徴とする請求項1記載の記録液。

【化3】



(式中、 $B^1$ 、 $B^2$  及び  $B^3$  は各々独立に水素原子、炭素数4～15の直鎖状アルキル基、炭素数4～9のアルキル基でモノ置換もしくはジ置換されたアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基又は炭素数4～9のアルコキシカルボニル基を表わす。但し、 $B^1$ 、 $B^2$  及び  $B^3$  は同時に水素原子であることはない。)

【請求項7】 前記一般式(1)で示される色素から選ばれる少なくとも1種の色素と、含金属アゾ色素から選ばれる少なくとも1種の色素を、記録液全重量に対して合計0.5～5重量%の割合で含有することを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の記録液。

【請求項8】 前記一般式(1)で示される色素から選ばれる少なくとも1種の色素と、含金属アゾ色素から選ばれる少なくとも1種の色素の配合比率が重量比で1/9～9/1であることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の記録液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は記録液に関するもの

である。詳しくは、特にインクジェット記録に適したマゼンタ色の記録液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】直接染料や酸性染料等の水溶性染料を含む記録液の液滴を微小な吐出オリフィスから飛翔させて記録を行う、いわゆるインクジェット記録方法が実用化されている。この記録液に関しては、電子写真用紙のPPC（ブレイン ペーパー コピア）用紙、ファンホール紙（コンピューター等の連続用紙）等の一般事務用に汎用される記録紙に対する定着が速く、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち印字ににじみがなく輪郭がはっきりしていることが要求されると共に、記録液としての保存時の安定性も優れていることが必要であり、従って使用できる溶剤が著しく制限される。

【0003】一方、記録液用の染料に関しては、上記のような限られた溶剤に対して十分な溶解性を有すると共に、記録液として長期間保存した場合にも安定であり、また印字された画像の彩度及び濃度が高く、しかも耐水性、耐光性に優れていること等が要求されている。とりわけ、マゼンタ色の記録液に関しては、光照射による画像の退色、すなわち耐光性が乏しいことが問題となっており、これ等の多くの要求を同時に満足する記録液が求められてきた。

【0004】このため種々の提案（例えば特開昭57-30773号、特開昭61-101574号、特開昭61-101576号、特開昭61-195176号、特開昭61-62562号、特開昭61-247771号、特開昭62-156168号、特開昭62-246974号、特開昭63-46259号、特開昭63-4

6260号、特開昭63-63765号、特開昭63-295685号、特開平1-123866号、特開平1-240584号、特開平2-16171号、特開平3-122171号、特開平3-203970号、特開平4-153272号各号公報等）がなされているが、市場の要求を十分に満足するには至っていない。

【0005】特に、従来、記録液に使用されているマゼンタ色素においては、市販の染料である金属を含有しない直接染料や酸性染料が用いられてきた。直接染料は、色調が不鮮明であり、逆に色調の鮮明な酸性染料は耐光性が劣る傾向にある。又、従来より、含金属アゾ系の色素は耐光性は良好であるが、色調がくすみ、不鮮明であり、色調と耐光性の両者を満足するマゼンタ色素の開発が望まれていた。

【0006】

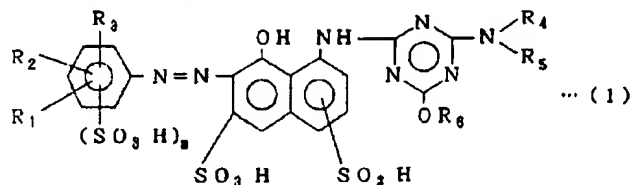
【発明が解決しようとする課題】本発明は、インクジェット記録用、筆記用具用等として、普通紙に記録した場合にも印字品位が良好であると共に、記録画像の色調が鮮明で濃度が高く、耐光性や耐水性に優れており長期間保存した場合の安定性が良好であるマゼンタ色の記録液を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは2種類の色素を併用することにより上記目的を達成した。即ち本発明の要旨は水性媒体と遊離酸の型が下記一般式（1）で示される色素から選ばれる少なくとも1種の色素並びに含金属アゾ色素を含有する記録液に存する。

【0008】

【化4】



【0009】（式中、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ独立に、炭素数1～9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～15のアリールスルホニル基、カルボキシル基、または、カルボン酸エステルの基を表わす、 $m$ は0、1または2の数を表わす。 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アリサイクリック基、またはヘテロサイクリック基を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有していてもよい。）

以下本発明を詳細に説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で使用される色素は、遊離酸の型が前記請求項1において一般式（1）で表されるものである。詳しくは前記一般式（1）において、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  で表される置換基としては、それぞれ独立に炭素数1～9の置換または非置換のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、2-エチルヘキシル基、トリフロロメチル基、ジメチルアミノメチル基等）、炭素数1～9のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基（例えば、カルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジメチルカル

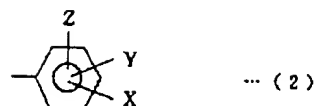
バモイル基、フェニルカルバモイル基等)、置換もしくは非置換のスルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-エチル-N-フェニルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、p-カルボキシフェニルスルファモイル基等)、置換もしくは非置換のアミノ基(例えば、N-メチルアミノ基、カルバモイルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、アセチルアミノ基等)、ニトロ基、スルホン酸エステルの基(例えばフェノキシスルホン基等)、炭素数1~9のアルキルスルホン基(例えば、メチルスルホン基、ヒドロキシエチルスルホン基等)、炭素数6~15のアリールスルホン基(例えばフェニルスルホン基、ベンジルスルホン基等)、カルボキシル基(COOH)及びカルボン酸エステルの基(例えば、メトキシカルボニル基等)が挙げられる。

【0011】mは0, 1または2を表す。R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>で表される置換基としては、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~18の置換または非置換のアルキル基(例えば、エチル基、n-ブチル基、n-オクチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシシクロヘキシルメチル基、1-カルボキシ-2-メルカプトエチル基、1-カルボキシ-2-カルバモイル-エチル基、1-イソプロピル-1-カルボキシメチル基、1, 2-ジカルボキシプロピル基等のカルボキシル基を有するアルキル基等)、炭素数2~18の置換または非置換のアルケニル基(例えば、2-メチル-1-プロペニル基、ビニル基、アリル基等)、アリール基(例えば、3, 4-ジカルボキシフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-カルボキシフェニル基等)、アラキル基(例えば、ベンジル基、1-カルボキシ-2-フェニル-エチル基、1-カルボキシ-2-ヒドロキシフェニルエチル基、4-カルボキシベンジル基等)、アリサイクリック基(例えば、シクロヘキシル基、4-カルボキシシクロヘキシル基等)、ヘテロサイクリック基(例えば、ピリジル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基等)が挙げられ、特にR<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, 又はR<sub>6</sub>の少なくとも一つが1~4個のCOOH基で置換されているアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリサイクリック基、アラキル基もしくはヘテロサイクリック基等であることが好ましい。

【0012】より好ましくはR<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>又はR<sub>6</sub>の少なくとも一つが1~4個のCOOH基で置換されているアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラキル基もしくはシクロヘキシル基が挙げられ、また特に好ましいマゼンタ色の記録液とするためには、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が各々独立に、水素原子、又は下記一般式(2)で表される基が挙げられる。

【0013】

【化5】

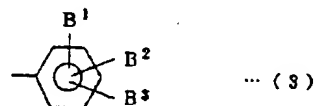


【0014】(式中、X、Y、Zは各々独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1~9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1~9のアルコキシ基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホン酸エステルの基、又はカルボン酸エステルの基を表す。)

あるいは、R<sub>4</sub>またはR<sub>5</sub>のいずれか一方が水素原子であり、他方が下記一般式(3)で示される基の色素も、マゼンタ色として好ましい。

【0015】

【化6】



【0016】(式中、B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>及びB<sup>3</sup>は各々独立に水素原子、炭素数4~15の直鎖状アルキル基、炭素数4~9のアルキル基でモノ置換もしくはジ置換されたアミノ基、カルバモイル基もしくはスルファモイル基又は炭素数4~9のアルコキシカルボニル基を表す。但し、B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>及びB<sup>3</sup>は同時に水素原子であることはない。)

【0017】一般式(1)で示される色素は構造中に、SO<sub>3</sub>H基及びCOOH基又はこれらの酸の塩の基を合計で6個以下、好ましくは5個以下、特に好ましくは4個以下有するものが特に好ましい。本発明で使用する色素は一般式(1)で示される遊離酸型のまま使用してもよいが製造時、塩型で得られた場合はそのまま使用してもよいし、所望の塩型に変換してもよい。また酸基の一部が塩型のものであってもよく、塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。このような塩型の例としてNa、Li、K等のアルカリ金属の塩、アルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていてもよいアンモニウム塩、又は有機アミンの塩があげられる。有機アミンの例として、低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数2~4のアルキレンイミン単位を2~10個有するポリアミン等があげられる。これらの塩型の場合、その種類は1種類に限られず複数種混在していてもよい。

【0018】また、本発明で使用する色素の構造において、その1分子中に酸基が複数個含まれる場合は、その複数の酸基は塩基あるいは酸型であり互いに異なるもの

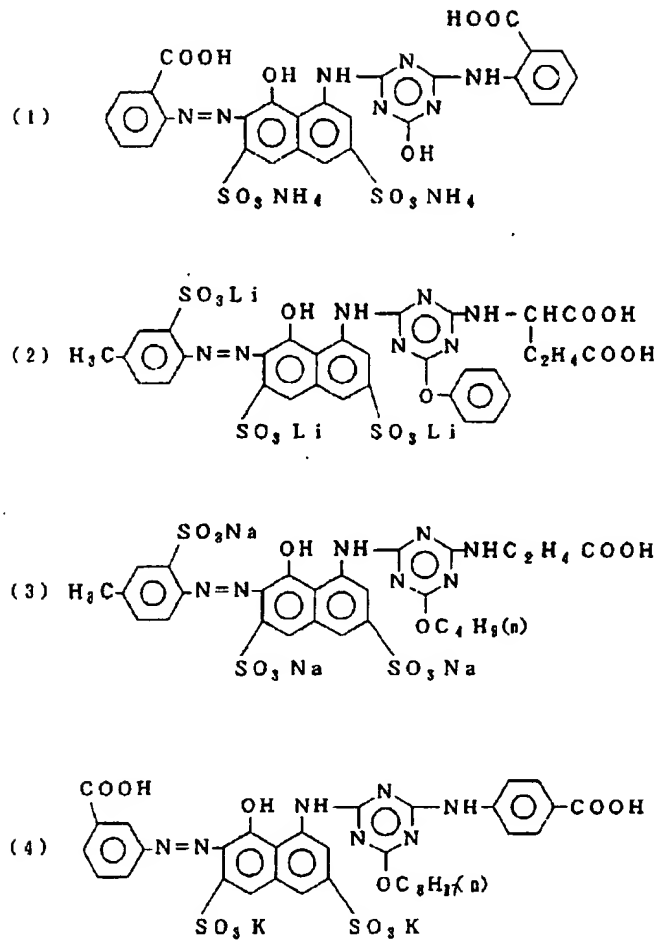
であってもよい。これ等の色素の具体例としては、例えば以下のNo. 1-5に示す構造の色素が挙げられる。

【0019】

【化7】

No

構 造



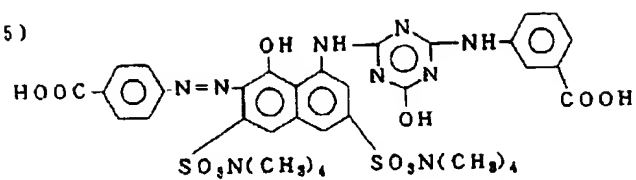
【0020】

【化8】

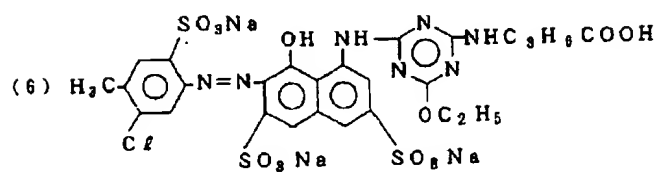
(6)

特開平11-209673

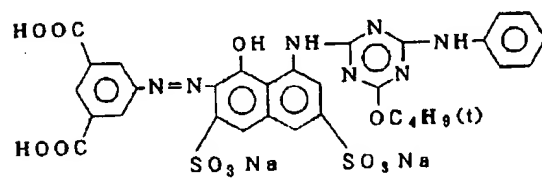
(5)



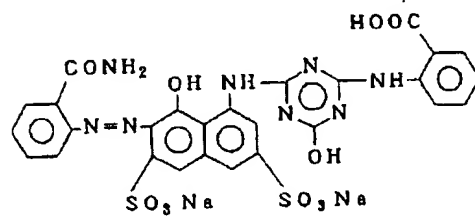
(6)



(7)



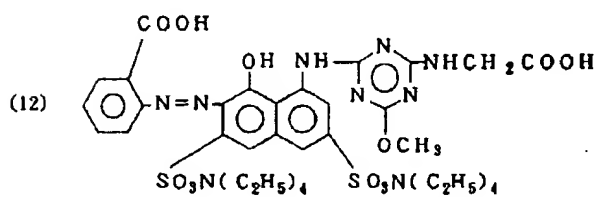
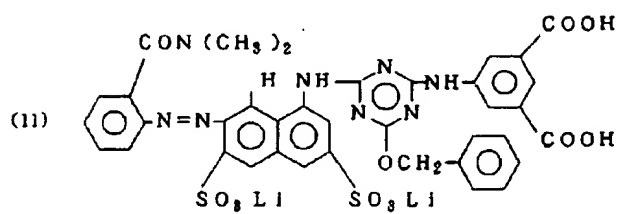
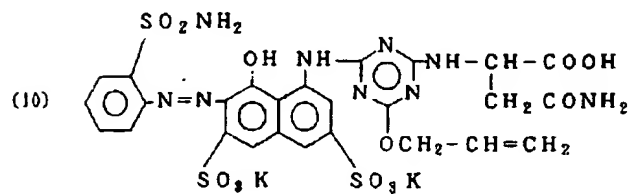
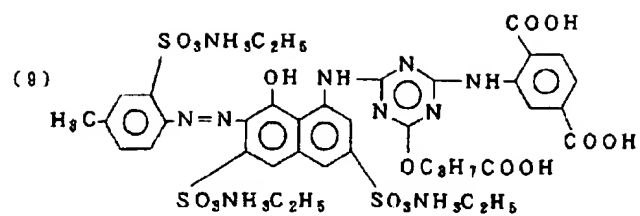
(8)



【化9】

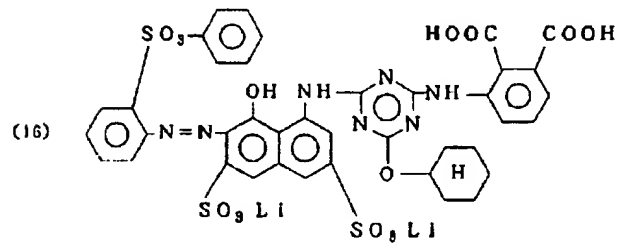
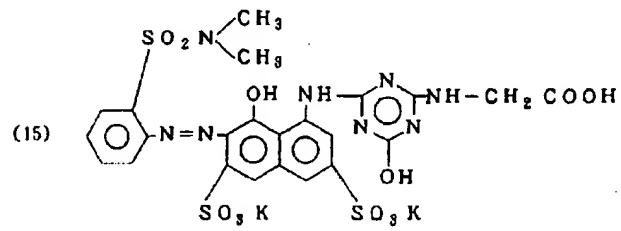
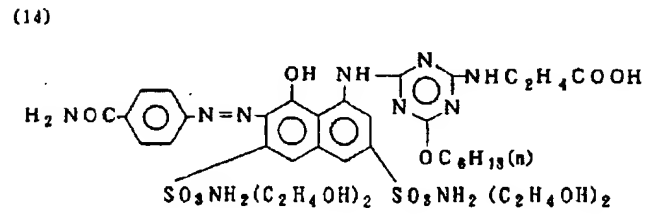
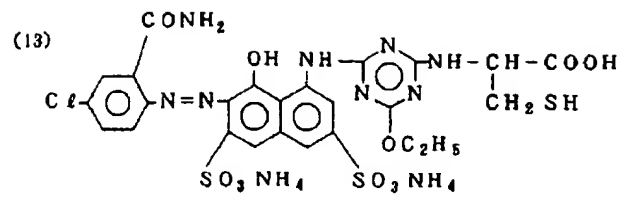
【0021】

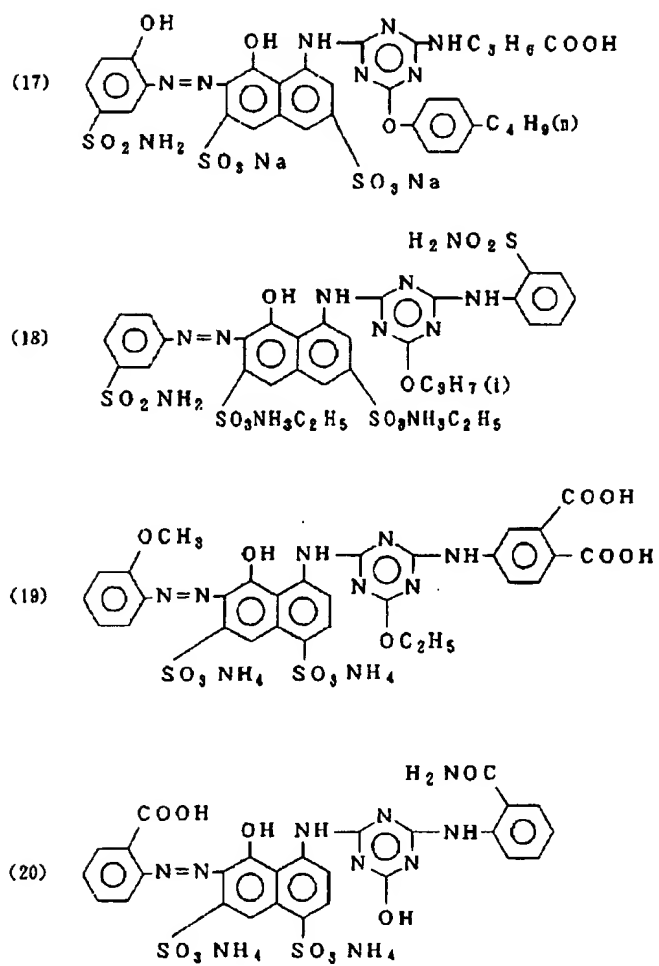




【0022】

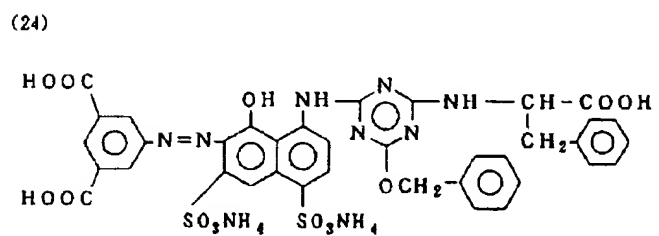
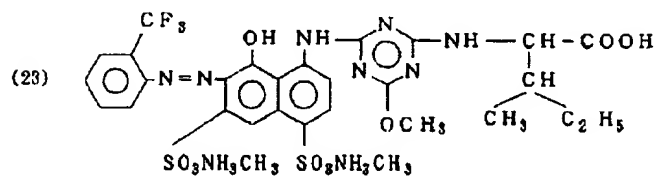
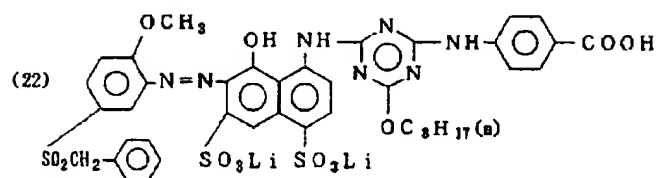
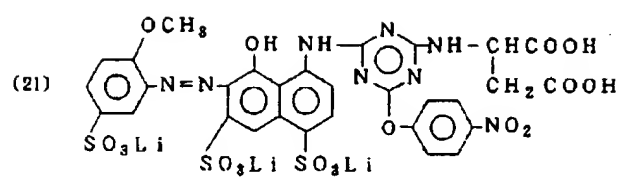
【化10】





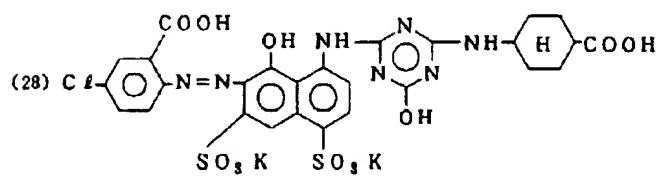
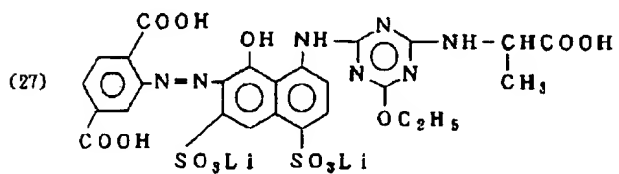
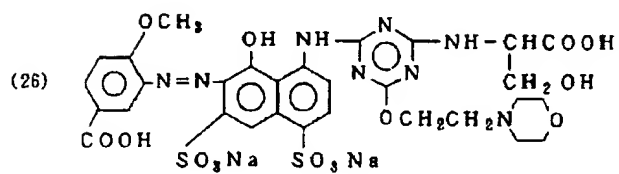
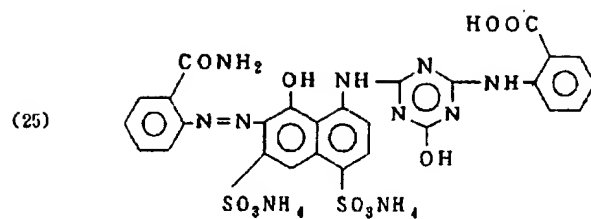
【0024】

【化12】



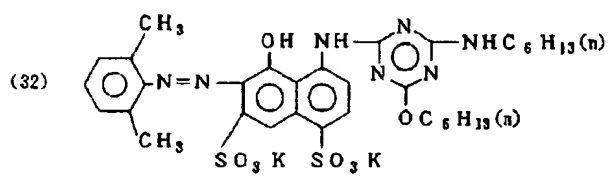
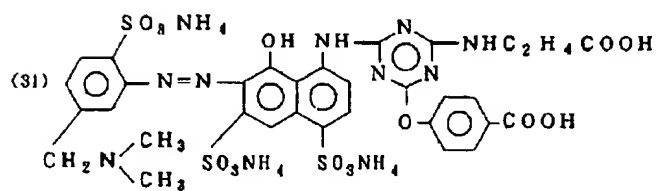
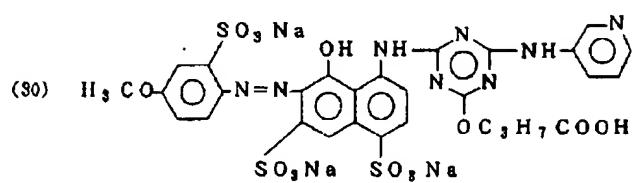
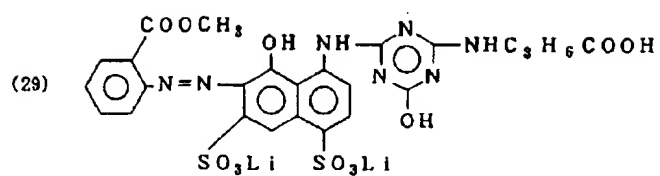
【0025】

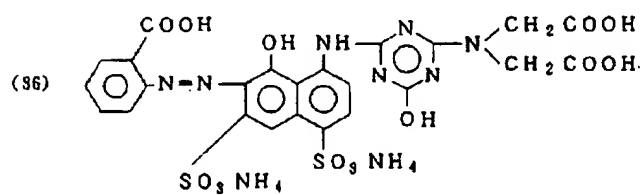
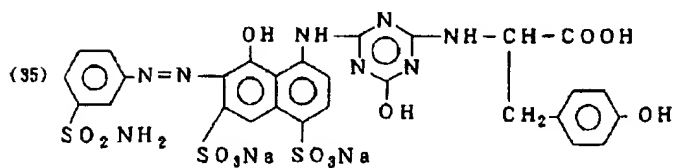
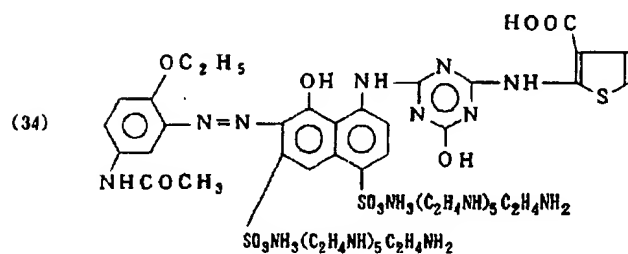
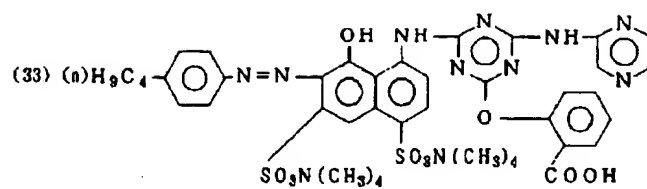
【化13】

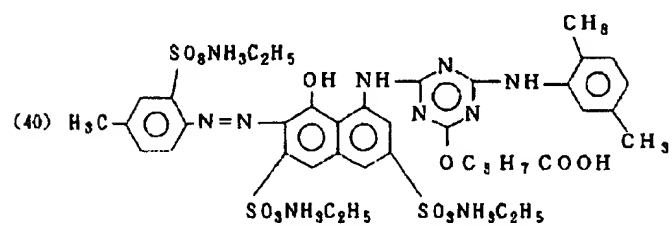
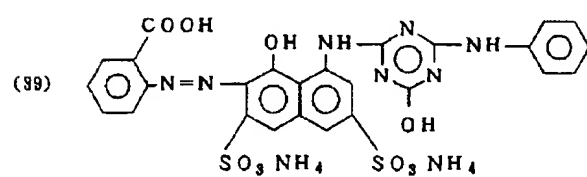
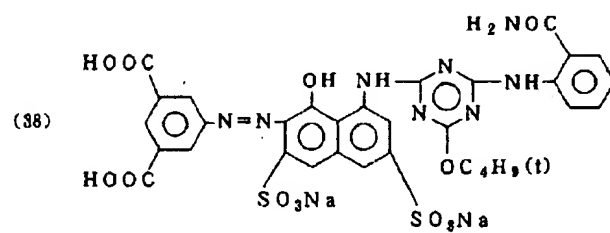
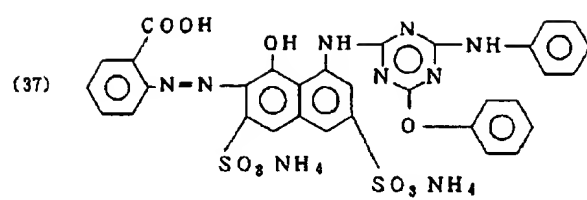


【0026】

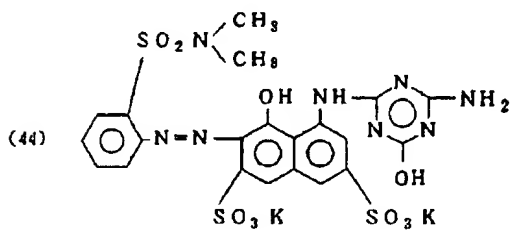
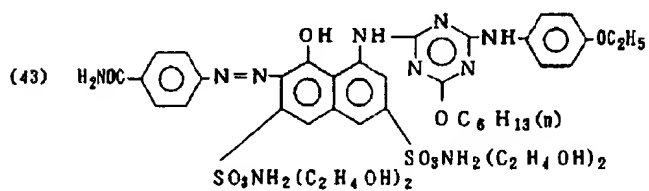
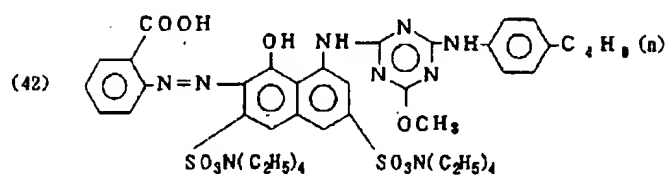
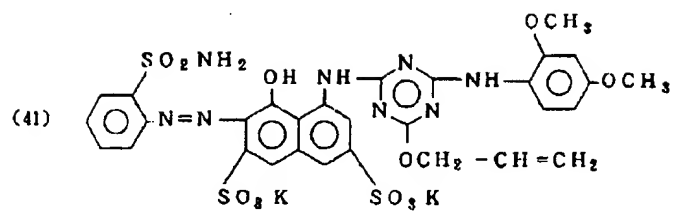
【化14】

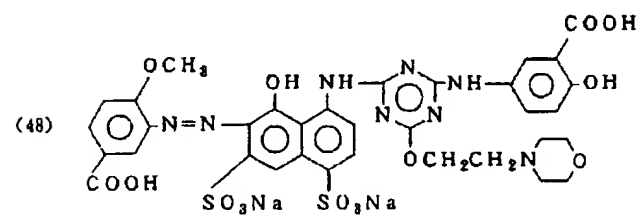
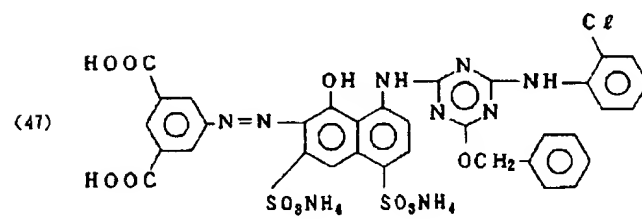
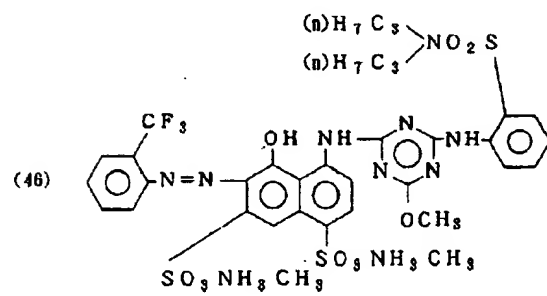
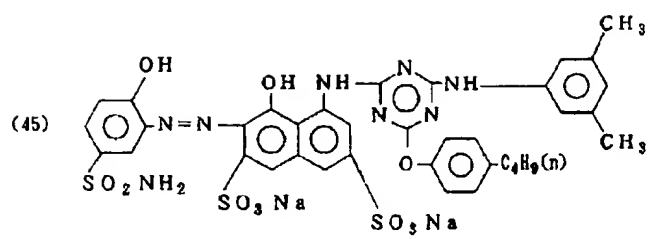


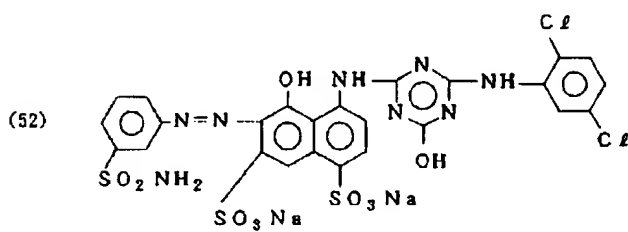
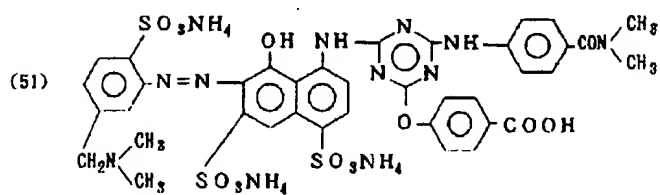
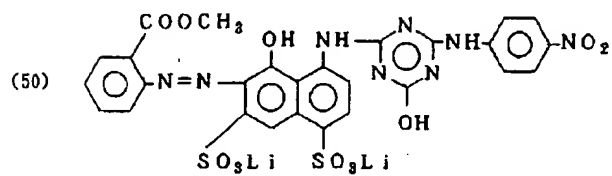
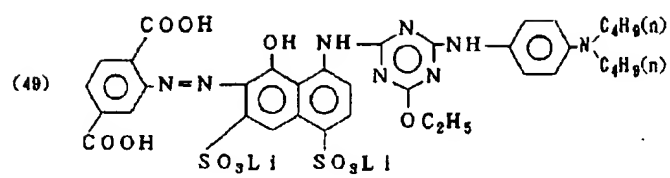






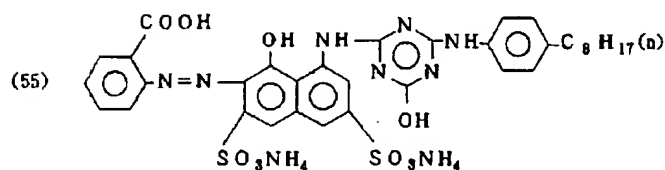
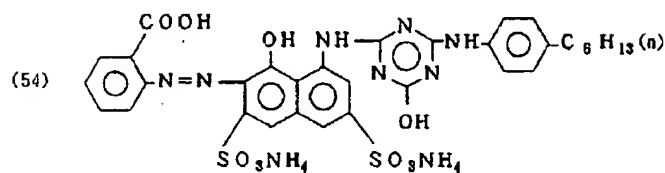
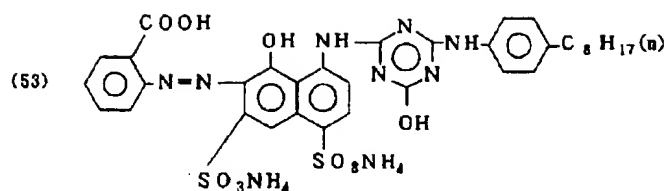






【0032】

【化20】



【0033】一般式(1)で示されるアゾ色素は、それ自体周知の方法に従って製造することができる。例えばNo. (1)で示される色素は、下記(A)～(C)の工程で製造できる。

(A) 2-アミノ安息香酸(アントラニル酸)と1-アミノ-8-ヒドロキシ-3, 6-ナフタレンジルスホン酸(H酸)とから常法[例えば、細田豊著「新染料化学」(昭和48年12月21日、技報堂発行)第396頁第409頁参照]に従って、ジアゾ化、カップリング工程を経てモノアゾ化合物を製造する。

(B) 得られたモノアゾ化合物を塩化シアヌル懸濁液にpH4～6、温度0～5℃を保持しながら加えて、数時間反応を行う。次いで室温にてアルカリ性にならない様に、2-アミノ安息香酸(アントラニル酸)水溶液を加えて数時間縮合反応を行う。次いで、25%水酸化ナトリウム水溶液を50～60℃にて加え、強アルカリ性とし、加水分解反応を行い、反応を完結させる。

(C) 冷却後、塩化ナトリウムで塩析することにより目的の色素No. (1)が得られる。

【0034】一般式(1)で示される色素と併用される含金属アゾ色素として、性能上好ましいものとしては、C. I. AR-38, 178, 179, 180, 182, 183, 184, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 194, 195, 197, 198, 200, 201, 203, 204, 206, 20

7, 209, 210, 211, 212, 214, 221, 223, 243, 244, 251, 258, 259, 262, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 275, 277, 278, 279, 281, 287, 291, 292, 295, 296, 298, 300, 304, 307, 308, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 320, 321, 328, 329, 330, 331, 332, 338, 339, 341, 342, 345, 346, 349, 355, 357, 358, 359, 362, 363, 373, 382, 383, 399, 402, 404, 405, 407, 414, 416, 423, 425, 430, 432, 435, 436, 437, 438, 442, 443, 445、

【0035】C. I. Aφ-60, 61, 62, 62:1, 64, 68, 69, 71, 72, 74, 75, 76, 90, 91, 92, 93, 96, 97, 98, 99, 100, 103, 104, 105, 107, 108, 112, 113, 114, 115, 118, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 129, 130, 133, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 148, 153, 154, 155, 162, 163, 164, 166, 167, 168, 170, 172, 179、

【0036】C. I. AV-40, 44, 46, 56、

58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 79, 81, 82, 83, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 98, 100, 101, 104, 105, 106, 107, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 120, 121, 122, 127, 128, 129、

【0037】C. I. DR-99, 106, C. I. DV-46, 49, 56, 60, 89, C. I. RR-6, 7, 14, 18, 23, 47, 48, 49, 72, 98, 171, 179, 247, C. I. R $\phi$ -19, 21, 22, 26, 33, 39, 98, C. I. RV-1, 3, 4, 5, 11, 15, 25, 27, 35、等が挙げられる。

【0038】〈尚「C. I.」は「カラーインデックス」を示し、「AR」は「アシッドレッド」を示し、「A $\phi$ 」は「アシッドオレンジ」を示し、「AV」は「アシッドバイオレット」を示し、「DR」は「ダイレクトレッド」を示し、「DV」は「ダイレクトバイオレット」を示し、「RR」は「リアクティブレッド」を示し、「R $\phi$ 」は「リアクティブオレンジ」を示し、「RV」は「リアクティブバイオレット」を示す。〉

記録液中における前記一般式(1)及び含金属アゾ色素の含有量としては、記録液全量に対して合計で0.5～5重量%、特に2～4.5重量%程度が好ましい。尚前記一般式(1)の色素と、含金属アゾ色素との配合比率は重量比で1/9～9/1、好ましくは2/8～8/2である。

【0039】また、本発明に用いられる水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール(重量平均分子量約190～400)、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、チオジエタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノアリアルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、イソプロパノール等を含有しているのが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常記録液の全量に対して1～50重量%の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して45～95重量%の範囲で使用される。

【0040】本発明の記録液に、その全量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%の尿素、チオ尿素、ビウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001～5.0重量%の界面活性剤を添加することによって、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例について更に詳細に説

明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

ジエチレングリコール10重量部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル3重量部、前記No. (1)の色素1.5重量部、およびC. I. RR-23(含金属色素)1.5重量部に水を加え、水酸化ナトリウム水溶液でpHを9に調整して全量を100重量部とした。この組成物を十分に混合して溶解し、孔径1 $\mu$ mのテフロン(登録商標)フィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して記録液を調製した。

【0042】得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター(商品名BJC-600、キヤノン社製品)を用いて電子写真用紙(商品名4024紙、ゼロックス社製品)、高品位専用紙(商品名HR-101、キヤノン社製品)、フォト光沢紙(商品名GP-201、キヤノン社製品)に各々インクジェット記録を行い、鮮明な色調(彩度)のマゼンタ色印字物を得た。また下記に(a), (b), (c)及び(d)の方法による諸評価を行った結果を示す。

(a)記録画像の耐光性:キセノンフェードメーター(スガ試験機社製品)を用い、記録紙に100時間照射したが、照射後の変退色は小さかった。

(b)記録画像の耐水性:

(1)試験方法

水道水中に記録画像を5分間浸漬したのち、

①目視にて画像の滲みを調べた。

②浸漬前後のベタ印字部分のOD値をマクベス濃度計(商品名:TR927、マクベス社製品)にて測定した。

【0043】(2)試験結果

上記①の結果、画像のにじみはわずかであった。また上記②の浸漬前後のベタ印字部分の濃度変化を下記式によるOD残存率で示すと、72.5%であった。

【0044】

【数1】

浸漬後OD値

$$\text{OD残存率} = \frac{\text{浸漬後OD値}}{\text{浸漬前OD値}} \times 100 (\%)$$

浸漬前OD値

【0045】(c)記録液の保存安定性:記録液をテフロン(登録商標)製容器に密閉し、5℃及び60℃で1ヶ月間保存した後の変化を調べたところ、不溶物の析出は認められなかった。

(d)記録液の信頼性

①目詰まり性(固着回復性)

プリンターに所定のインクを充填して、35℃の環境下で1ヶ月間放置し、その後回復操作(ボンピングによる吸引操作)を行った後、印字させたところ正常な印字状態に戻った。

②間欠吐出の安定性

プリンターに所定のインクを充填して1分間連続して英数字を印字した後、プリントを停止し、キャップ等をしていない状態で1分間放置した後、再び印字した場合の文字のかすれ、欠け等は1文字目から認められなかった。

#### 【0046】実施例2～5

実施例1において用いた色素の代わりに、下記第1表に記載した色素を用いた以外は実施例1と同様に記録液を調製し、実施例1と同様に印字を行った。その結果、何れも鮮明な色調(彩度)のマゼンタ色記録物を得た。また、この記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。その結果、第1表に示すとおり、良好な結果が得られた。

#### 【0047】比較例1

実施例1において用いた前記No. (1)の色素のみを3%使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の

(a)～(d)による諸評価を行った。結果を第1表に示した。

#### 比較例2

実施例1において用いた前記C. I. RR-23のみを3%使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。結果を第1表に示した。

#### 比較例3～10

実施例1において用いた色素の代わりに下記第1表に記載した色素を用いた以外は実施例1と同様に記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。結果を第1表に示した。

#### 【0048】

#### 【表1】

実施例 No	使用色素	紙種	色調	耐光性	耐水性		保存 安定性	信頼性	
					こぼ り	φD残 存率(%)		目詰まり性 (固着性)	間欠吐出 の安定性
1	Na(1)の色素(1.5部) + RR-23 (1.5部)	4024	○	○	○	72.5	○	○	○
		HR-101	○	○	○	100			
		GP-201	○	○	○	100			
2	Na(6)の色素(1.8部) + AR-186(1.2部)	4024	○	○	○	68.2	○	○	○
		HR-101	○	○	○	100			
		GP-201	○	○	○	100			
3	Na(8)の色素(2.1部) + AR-183(0.9部)	4024	○	○	○	70.2	○	○	○
		HR-101	○	○	○	100			
		GP-201	○	○	○	100			
4	Na(9)の色素(1.8部) + RV-4 (1.2部)	4024	○	○	○	64.1	○	○	○
		HR-101	○	○	○	100			
		GP-201	○	○	○	100			
5	Na(54)の色素(1.2部) + RR-49 (1.8部)	4024	○	○	○	79.8	○	○	○
		HR-101	○	○	○	100			
		GP-201	○	○	○	100			

#### 【0049】

#### 【表2】

第 1 表 (続き)

比較例 No.	使用色素	紙 種	色 調	耐光性	耐水性		保 存 安定性	信 頼 性	
					二日	φD残 存率(%)		目詰まり性 (固着性)	間欠吐出 の安定性
1	No(1)の色素(3.0部)	4024	○	○	○	79.3	○	○	○
		HR-101	○	△	○	100			
		GP-201	○	○	○	100			
2	RB-23 (3.0部)	4024	×	○	△	43.5	○	○	○
		HR-101	△	○	○	100			
		GP-201	△	○	○	100			
3	No(6)の色素(3.0部)	4024	○	○	○	68.8	○	○	○
		HR-101	○	△	○	100			
		GP-201	○	○	○	100			
4	AR-186(3.0部)	4024	×	○	△	44.1	○	△	○
		HR-101	△	○	○	100			
		GP-201	△	○	○	100			
5	No(8)の色素(3.0部)	4024	○	○	○	74.4	○	○	○
		HR-101	○	△	○	100			
		GP-201	○	○	○	100			

【0050】

【表3】

第 1 表 (続き)

比較例 No.	使用色素	紙 種	色 調	耐光性	耐水性		保 存 安定性	信 頼 性	
					二日	φD残 存率(%)		目詰まり性 (固着性)	間欠吐出 の安定性
6	AR-183(3.0部)	4024	×	○	△	50.3	○	○	○
		HR-101	△	○	○	100			
		GP-201	△	○	○	100			
7	No(4)の色素(3.0部)	4024	○	○	○	75.3	○	○	○
		HR-101	○	△	○	100			
		GP-201	○	△	○	100			
8	RY-4(3.0部)	4024	×	○	△	46.5	○	○	○
		HR-101	△	○	○	100			
		GP-201	△	○	○	100			
9	No(54)の色素(3.0部)	4024	○	○	○	89.3	○	○	○
		HR-101	○	△	○	100			
		GP-201	○	○	○	100			
10	RB-48 (3.0部)	4024	×	○	△	47.7	○	○	○
		HR-101	△	○	○	100			
		GP-201	△	○	○	100			

【0051】上記第1表中、色調の評価は、画像の色の彩度で表し、詳しくはCIE1976 ( $L^*$   $a^*$   $b^*$ ) 表色系を用いた色差計 (商品名: SZ-Σ80、日本電色工業社製品) により、記録画像の色調を測色して  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  の値を求め、下式に従い計算し、

【0052】

【数2】

$$\sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

【0053】その値が、60以上のものを○、55以上60未満のものを△、55以下のものを×とした。耐光性は、目視で観察し、○は変退色は殆ど認められない、△は変退色がやや認められる、×は変退色が著しく、実

用レベルでない状態を示す。耐水性の滲みは、目視で観察し、○は滲みが殆ど認められない状態から、僅かに認められるが画像の輪郭がややぼけているだけで、画像の濃度の低下は殆ど認められない、△は滲みが認められるが、滲みの範囲は小さく、画像の濃度の低下は小さい、×は滲みが著しく、滲みの範囲も大きく、元の画像部分の識別が困難であり、実用レベルでない状態を示す。

【0054】保存安定性は、記録液を試験管にとり目視で観察して、○は不溶分が全く認められない状態を表し、△は不溶分が少量認められる状態を表し、×は不溶分が目立ち、実用レベルでない状態を表す。記録液の信頼性のうち、①目詰まり性 (固着回復性) においては、○は回復操作2回以内で正常な印字状態に戻る状態を表

し、△は回復操作3～4回で正常な印字状態に戻る状態を表し、×は回復操作5回以上でも不吐出や印字乱れが発生する状態を表す。②の間欠吐出の安定性においては、○は1文字目からかすれ、欠けなしの状態を表し、△は1文字目の一部がかすれ、又は欠ける状態を表し、×は1文字目が全く印字できない状態を表す。

【0055】

【発明の効果】本発明の記録液は、インクジェット記録用、筆記用具用として用いられ、鮮明なマゼンタ色系の記録物を得ることができ、その印字濃度及び耐光性、耐水性が優れている他、記録液としての保存安定性も良好である。